

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

Bibliographic Information

Phosphated polyorganosiloxanes and compositions thereof and production methods therefor. Nomura, Yasuo; Taketani, Masahiro; Ando, Eiji. (Nippon Unicar Co., Ltd., Japan). Jpn. Kokai Tokkyo Koho (2001), 18 pp. CODEN: JKXXAF JP 2001247582 A2 20010911 Patent written in Japanese. Application: JP 2000-63627 20000308. CAN 135:243081 AN 2001:668214 CAPLUS (Copyright 2003 ACS on SciFinder (R))

Patent Family Information

<u>Patent No.</u>	<u>Kind</u>	<u>Date</u>	<u>Application No.</u>	<u>Date</u>
JP 2001247582	A2	20010911	JP 2000-63627	20000308

Priority Application

JP 2000-63627	20000308
---------------	----------

Abstract

The POH groups in phosphoric acid derivs. react with the SiH groups in polyorganosiloxanes to form compds. having POSi linkages. The title compds. are fireproofing agents for thermoplastics. Thus, bis[(diethylene glycol mono-Me ether)] phosphate reacted with phenylethyl-1,1,3,3-tetramethyldisiloxane in the presence of chloroplatinic acid to prep. a disiloxane phosphate.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-247582

(P2001-247582A)

(43) 公開日 平成13年9月11日 (2001.9.11)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームコード* (参考)
C 0 7 F 9/09		C 0 7 F 9/09	Z 4 H 0 2 8
	9/6596		4 H 0 5 0
C 0 8 G 77/395		C 0 8 G 77/395	4 J 0 0 2
	77/48		4 J 0 3 5
C 0 8 L 69/00		C 0 8 L 69/00	

審査請求 未請求 請求項の数20 OL (全 18 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2000-63627 (P2000-63627)

(22) 出願日 平成12年3月8日 (2000.3.8)

(71) 出願人 000230331

日本ユニカー株式会社

東京都千代田区大手町2丁目6番1号

(72) 発明者 野村 泰生

神奈川県横浜市港北区下田町5-2-3

(72) 発明者 竹谷 雅啓

千葉県木更津市八幡台7-3-8

(72) 発明者 安藤 英治

神奈川県横浜市青葉区鴨志田町553 グリ

ーンヒル鴨志田東3-205

(74) 代理人 100089705

弁理士 社本 一夫 (外5名)

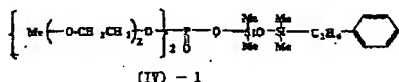
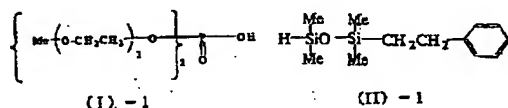
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リン酸化ポリオルガノシロキサン、それを含有する組成物、及びその製造方法

(57) 【要約】 (修正有)

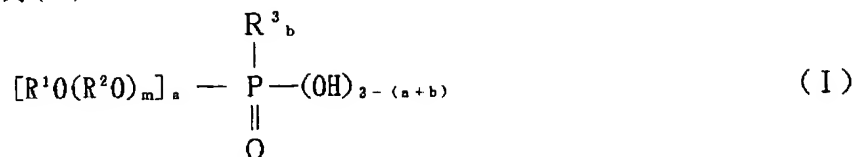
【課題】 樹脂の難燃剤として優れた新規なリン酸化ポリオルガノシロキサン及びその製造方法を提供する。

【解決手段】 リン酸誘導体が有するP-OH基とヒドロポリオルガノシロキサンが有するH-Si基との間でP-O-Si結合を形成させることにより、ヒドロポリオルガノシロキサンをリン酸化ポリオルガノシロキサンとする。例えば式(I)-1で表わされる化合物と式(II)-1で表わされる化合物を反応させて、式(IV)-1で表わされる化合物を製造する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 式(I)：



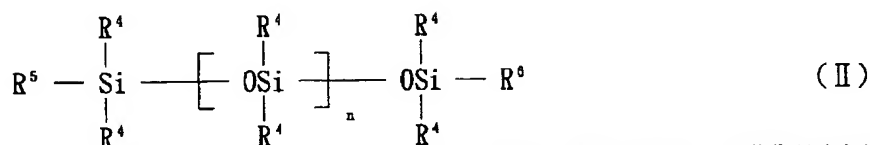
【式中、

R¹ 及び R³ は、それぞれ独立して、ハロゲン原子、炭素数1～30のアルキル基、炭素数6～24のアリール基、炭素数7～25のアリールアルキル基、炭素数7～25のアルキルアリール基、又は炭素数2～20のアシル基を示し、

R² は炭素数2～5のアルキレン基を示し、

a及びbは、それぞれ、0、1又は2であってかつa+bが1又は2の整数であり、そしてmは0～200の整数である。】で表されるリン酸誘導体で、式(II)：

【化2】



【式中、

R⁴ は、それぞれ独立して、水素原子、置換若しくは非置換の炭素数1～24のアルキル基、置換若しくは非置換の炭素数6～24のアリール基、置換若しくは非置換の炭素数7～25のアリールアルキル基、置換若しくは非置換の炭素数7～25のアルキルアリール基、トリ(C₁₋₂₀アルキル)C₂₋₁₀アルキレン基、式-O(R⁷2SiO)_cSiR⁷3(式中、R⁷は、それぞれ独立して、水素原子、置換若しくは非置換の炭素数1～24のアルキル基、置換若しくは非置換の炭素数6～24のアリール基、置換若しくは非置換の炭素数7～25のアリールアルキル基、又は置換若しくは非置換の炭素数7～25のアルキルアリール基であり、そしてcは0～300の整数である)の基、又は-C₂₋₁₀アルキレン-Si(C₁₋₂₀アルキル)_d(C₁₋₂₀アルコキシ)_{3-d}基(式中、dは0～2の整数である)であり、

R⁵ 及び R⁶ は、それぞれ独立して、水素原子、置換若しくは非置換の炭素数1～24のアルキル基、置換若しくは非置換の炭素数6～24のアリール基、置換若しくは非置換の炭素数7～25のアリールアルキル基、又は置換若しくは非置換の炭素数7～25のアルキルアリール基であるか、又はR⁵とR⁶は互いに結合して-O-を形成し、そしてnは0～500の整数である。但し、R⁴で示される各々の基、R⁵及びR⁶のうち少なくとも1つの基は水素原子である。】で表されるヒドロポリオルガノシロキサンをリン酸化したリン酸化ポリオルガノシロキサンであって、該リン酸化が、該リン酸誘導体が有するP-OH基と該ヒドロポリオルガノシロキサンが有するH-Si基との間で形成されるP-O-Si結

合を介して行なわれるリン酸化ポリオルガノシロキサン。

【請求項2】 式(I)のa+bが2である、請求項1記載のリン酸化ポリオルガノシロキサン。

【請求項3】 式(I)のa+bが1である、請求項1記載のリン酸化ポリオルガノシロキサン。

【請求項4】 式(II)のR⁴で示される各々の基、R⁵及びR⁶のうち2つの基だけが水素原子である結果、リン酸化生成物が線状のリン酸誘導体/ポリオルガノシロキサン交互共重合体となる、請求項3記載のリン酸化ポリオルガノシロキサン。

【請求項5】 R⁵及びR⁶が2つの水素原子である、請求項4記載のリン酸化ポリオルガノシロキサン。

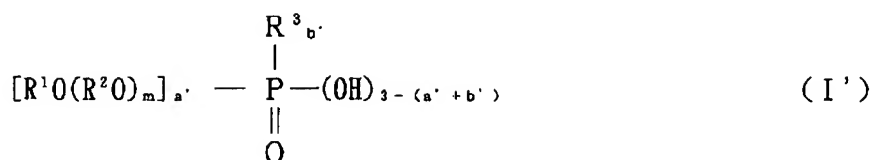
【請求項6】 式(II)のR⁴で示される各々の基、R⁵及びR⁶のうち3つ以上が水素原子である結果、リン酸化生成物がネットワーク状のリン酸誘導体/ポリオルガノシロキサン交互共重合体となる、請求項3記載のリン酸化ポリオルガノシロキサン。

【請求項7】 式(I)のリン酸誘導体がa+b=1のもの、a+b=2のものとの混合物であり、式(II)のR⁴で示される各々の基、R⁵及びR⁶のうち3つ以上が水素原子である、請求項1記載のリン酸化ポリオルガノシロキサン。

【請求項8】 R⁴で示される基のうち少なくとも1つがアリールアルキル基である、請求項1～7のいずれか1項に記載のリン酸化ポリオルガノシロキサン。

【請求項9】 式(I')：

【化3】



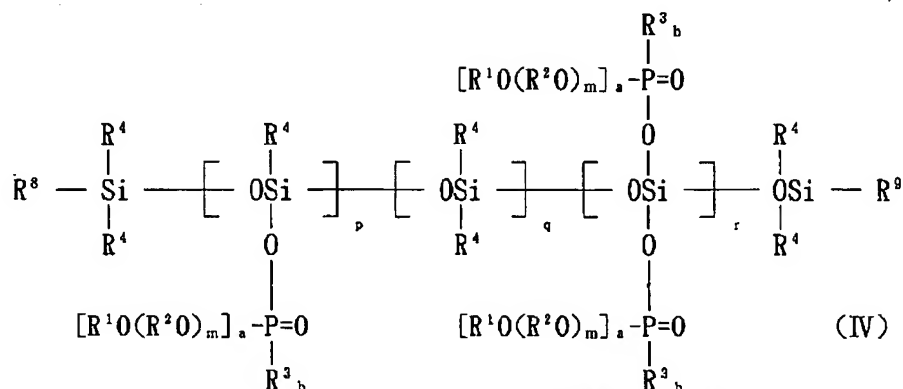
〔式中、

R^1 及び R^3 は、それぞれ独立して、ハロゲン原子、炭素数1～30のアルキル基、炭素数6～24のアリール基、炭素数7～25のアリールアルキル基、炭素数7～25のアルキルアリール基、又は炭素数2～20のアシル基を示し、

R^2 は炭素数2～5のアルキレン基を示し、

a' 及び b' は、それぞれ、0又は1であってかつ $a' + b'$ が1の整数であり、そして m は0～200の整数である。〕で表されるリン酸誘導体と、式 (IV) :

【化4】



〔式中、

R^4 は、それぞれ独立して、水素原子、置換若しくは非置換の炭素数1～24のアルキル基、置換若しくは非置換の炭素数6～24のアリール基、置換若しくは非置換の炭素数7～25のアリールアルキル基、置換若しくは非置換の炭素数7～25のアルキルアリール基、トリ (C_{1-20} アルキル) C_{2-10} アルキレン基、式 $-O(R^7_2SiO)_c$ (R^7_3 式中、 R^7 は、それぞれ独立して、水素原子、置換若しくは非置換の炭素数1～24のアルキル基、置換若しくは非置換の炭素数6～24のアリール基、置換若しくは非置換の炭素数7～25のアリールアルキル基、又は置換若しくは非置換の炭素数7～25のアルキルアリール基であり、そして c は0～30の整数である) の基、又は $-C_{2-10}$ アルキレン- $Si(C_{1-20}$ アルキル) $_d$ (C_{1-20} アルコキシ) $_{3-d}$ 基 (式中、 d は0～2の整数である) であり、

R^8 及び R^9 は、それぞれ独立して、水素原子、置換若しくは非置換の炭素数1～24のアルキル基、置換若しくは非置換の炭素数6～24のアリール基、置換若しくは非置換の炭素数7～25のアリールアルキル基、置換若しくは非置換の炭素数7～25のアルキルアリール基、又は式 $-O-P(O)[R^1O(R^2O)_m]_{a'}R^3_{b'}$ の基であるか、又は R^8 と R^9 は互いに結合して $-O-$ を形成し、
 $a+b$ はそれぞれ0、1又は2であってかつ $a+b$ が2の整数であり、
 p 、 q 及び r は、0～500であって、 $p+q+r=n$

となる整数であり、そして R^1 、 R^2 、 R^3 及び m は式 (I') で定義した通りである。但し、 R^4 で示される各々の基、 R^8 及び R^9 のうち少なくとも2つの基は水素原子であり、分子全体で少なくとも1つの式 $-O-P(O)[R^1O(R^2O)_m]_{a'}R^3_{b'}$ の基を有する。〕で表されるリン酸化されたヒドロポリオルガノシロキサンとを重合させたリン酸誘導体/リン酸化ポリオルガノシロキサン交互共重合体であって、該重合が、該リン酸誘導体が有する $P-OH$ 基と該リン酸化されたヒドロポリオルガノシロキサンが有する $H-Si$ 基との間で形成される $P-O-Si$ 結合を介して行なわれるリン酸誘導体/リン酸化ポリオルガノシロキサン交互共重合体。

【請求項10】 式 (IV) の R^4 で示される各々の基、 R^8 及び R^9 のうち2つの基だけが水素原子である結果、重合生成物が線状となる、請求項9記載の交互共重合体。

【請求項11】 R^8 及び R^9 が2つの水素原子である、請求項10記載の交互共重合体。

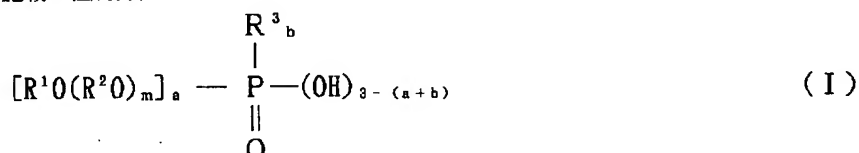
【請求項12】 式 (IV) の R^4 で示される各々の基、 R^8 及び R^9 のうち3つ以上が水素原子である結果、重合生成物がネットワーク状となる、請求項9記載の交互共重合体。

【請求項13】 式 (I') のリン酸誘導体が $a' + b' = 1$ のものと $a' + b' = 2$ のものの混合物であり、式 (IV) の R^4 で示される各々の基、 R^8 及び R^9 のうち3つ以上が水素原子である、請求項9記載の交互共重合体。

【請求項14】 R^4 で示される基のうち少なくとも1つがアリールアルキル基である、9～13のいずれか1項に記載の交互共重合体。

【請求項15】 熱可塑性樹脂及び請求項1～8のいずれか1項に記載のリン酸化ポリオルガノシロキサンを含んでなる組成物。

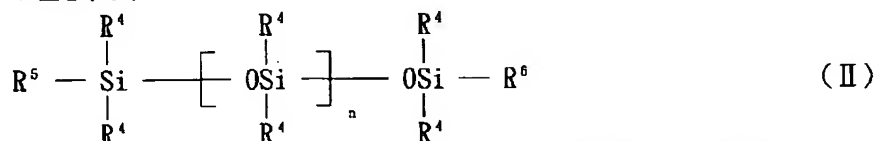
【請求項16】 熱可塑性樹脂がポリカーボネートである、請求項15記載の組成物。



〔式中、

R^1 及び R^3 は、それぞれ独立して、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、アリールアルキル基、アルキルアリール基、又はアシル基を示し、

R^2 はアルキレン基を示し、



〔式中、

R^4 は、それぞれ独立して、水素原子、置換若しくは非置換のアルキル基、置換若しくは非置換のアリール基、置換若しくは非置換のアリールアルキル基、置換若しくは非置換のアルキルアリール基、トリアルキルシリルアルキレン基、式 $-O(R^7_2SiO)_c$ 、 SiR^7_3 (式中、 R^7 は、それぞれ独立して、水素原子、置換若しくは非置換のアルキル基、置換若しくは非置換のアリール基、置換若しくは非置換のアリールアルキル基、又は置換若しくは非置換のアルキルアリール基であり、そして c は0～300の整数である) の基、又は $-アルキレン-Si(アルキル)_d(アルコキシ)_{3-d}$ 基 (式中、 d は0～2の整数である) であり、

R^5 及び R^6 は、それぞれ独立して、水素原子、置換若しくは非置換のアルキル基、置換若しくは非置換のアリ

【請求項17】 熱可塑性樹脂及び請求項9～14のいずれか1項に記載の交互共重合体を含んでなる組成物。

【請求項18】 熱可塑性樹脂がポリカーボネートである、請求項17記載の組成物。

【請求項19】 リン酸化ポリオルガノシロキサンの製造方法であって、式 (I)：

【化5】

a 及び b は、それぞれ、0、1又は2であってかつ $a+b$ が1又は2の整数であり、そして m は0～200の整数である。〕で表されるリン酸誘導体を、式 (II)：

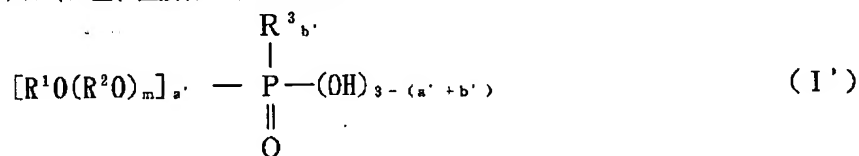
【化6】

ール基、置換若しくは非置換のアリールアルキル基、又は置換若しくは非置換のアルキルアリール基であるか、又は R^5 と R^6 は互いに結合して $-O-$ を形成し、そして n は0～500の整数である。但し、 R^4 で示される各々の基、 R^5 及び R^6 のうち少なくとも1つの基は水素原子である。〕で表されるヒドロポリオルガノシロキサンと反応させて、該リン酸誘導体が有する $P-OH$ 基と該ヒドロポリオルガノシロキサンが有する $H-Si$ 基との間に $P-O-Si$ 結合を形成させることを含んでなる方法。

【請求項20】 リン酸誘導体／リン酸化ポリオルガノシロキサン交互共重合体の製造方法であって、式

(I')：

【化7】



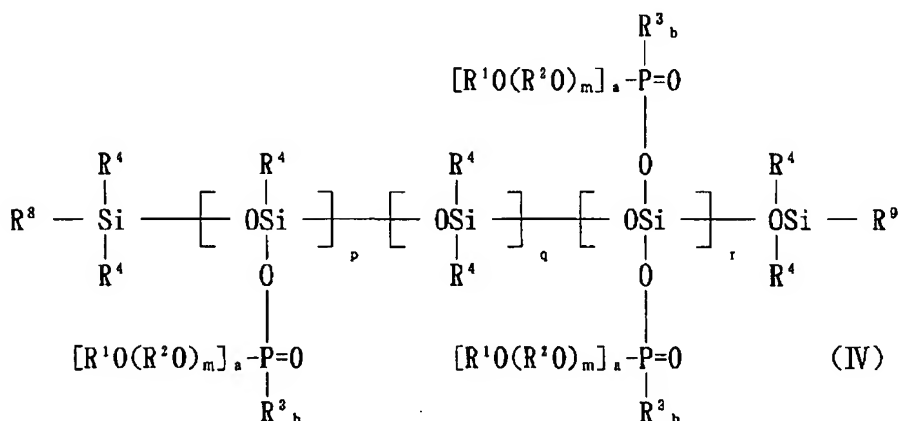
〔式中、

R^1 及び R^3 は、それぞれ独立して、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、アリールアルキル基、アルキルアリール基、又はアシル基を示し、

R^2 はアルキレン基を示し、

a' 及び b' は、それぞれ、0又は1であってかつ $a'+b'$ が1の整数であり、そして m は0～200の整数である。〕で表されるリン酸誘導体を、式 (IV)：

【化8】



〔式中、

R^4 は、それぞれ独立して、水素原子、置換若しくは非置換のアルキル基、置換若しくは非置換のアリール基、置換若しくは非置換のアリールアルキル基、置換若しくは非置換のアルキルアリール基、トリアルキルシリルアルキレン基、式 $-\text{O}(\text{R}^7\text{SiO})_c\text{SiR}^7_3$ （式中、 R^7 は、それぞれ独立して、水素原子、置換若しくは非置換のアルキル基、置換若しくは非置換のアリール基、置換若しくは非置換のアリールアルキル基、又は置換若しくは非置換のアルキルアリール基であり、そして c は $0 \sim 300$ の整数である）の基、又は $-\text{アルキレン}-\text{Si}(\text{アルキル})_d$ （アルコキシ） $_{3-d}$ 基（式中、 d は $0 \sim 2$ の整数である）であり、

R^8 及び R^9 は、それぞれ独立して、水素原子、置換若しくは非置換のアルキル基、置換若しくは非置換のアリール基、置換若しくは非置換のアリールアルキル基、置換若しくは非置換のアルキルアリール基、又は式 $-\text{O}-\text{P}(\text{O})[\text{R}^1\text{O}(\text{R}^2\text{O})_m]_a\text{R}^3_b$ の基であるか、又は R^8 と R^9 は互いに結合して $-\text{O}-$ を形成し、 $a+b$ はそれぞれ $0, 1$ 又は 2 であってかつ $a+b$ が 2 の整数であり、

p, q 及び r は、 $0 \sim 500$ であって、 $p+q+r=n$ となる整数であり、そして $\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3$ 及び m は式 (I') で定義した通りである。但し、 R^4 で示される各々の基、 R^8 及び R^9 のうち少なくとも 2 つの基は水素原子であり、分子全体で少なくとも 1 つの式 $-\text{O}-\text{P}(\text{O})[\text{R}^1\text{O}(\text{R}^2\text{O})_m]_a\text{R}^3_b$ の基を有する。〕で表されるリン酸化されたヒドロポリオルガノシロキサンと反応させて、該リン酸誘導体が有する $\text{P}-\text{OH}$ 基と該リン酸化されたヒドロポリオルガノシロキサンが有する $\text{H}-\text{Si}$ 基との間に $\text{P}-\text{O}-\text{Si}$ 結合を形成させることを含んでなる方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、新規なリン酸化ポリオルガノシロキサンに関し、より特定すると、ヒドロポリオルガノシロキサンとリン酸誘導体の間に $\text{P}-\text{O}-\text{Si}$ 結合を形成させることにより得られるリン酸化ポリ

オルガノシロキサン、それを含有する組成物、及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】リン酸化ポリオルガノシロキサンは、潤滑剤、離型剤、艶出し剤、消泡剤、及び各種組成物の成分として工業的に利用されており、種々の製法及び生成物が提案されている。例えば、特開昭54-48718は、 $\equiv\text{SiR}'\text{X}$ 基（ X は塩素、臭素又はヨウ素である）を有するポリシロキサンと式 $\text{CH}_3-\text{O}-\text{P}(\text{O})\text{R}''_2$ のリン酸誘導体から CH_3X を脱離させることにより、 $\equiv\text{SiR}'-\text{O}-\text{P}(\text{O})\text{R}''_2$ （ R' は二価のアルキル又はアリールアルキル基である）で示される燐のシリルアルキルエステルを生成させる方法を開示している。

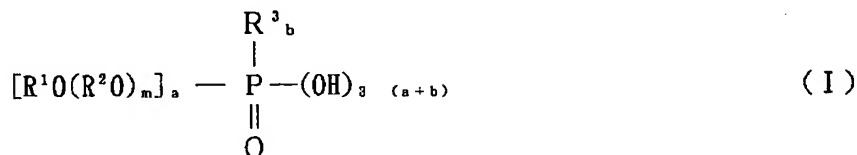
【0003】特開平6-16684は、式 $(\text{MO})_a-\text{P}(\text{O})-[(\text{OC}_2\text{H}_4)_n-(\text{OC}_3\text{H}_6)_n-\text{OR}]_b$ （ R は末端に二重結合を有する炭素数 $3 \sim 8$ の一価炭化水素基である）で示される化合物を、分子中に少なくとも 1 の $\equiv\text{Si}-\text{H}$ 基を有する化合物と付加反応させることを特徴とする、式 $(\text{MO})_a-\text{P}(\text{O})-(\text{OC}_2\text{H}_4)_n-(\text{OC}_3\text{H}_6)_n-\text{R}^1-\text{Si}(\equiv\text{R}^1)$ （ R^1 は炭素数 $3 \sim 8$ の二価炭化水素基である）で示されるリン酸エステル基含有オルガノポリシロキサンの製造方法を開示している。

【0004】これらリン酸化ポリオルガノシロキサンは、いずれもリン酸誘導体のリン原子とポリシロキサンのケイ素原子の間に二価の炭化水素基が介在するものであって、その炭化水素基の活性化又は付加反応し得る不飽和基の存在なしでは、リン酸誘導体とポリシロキサンとの間に結合を形成し得ない。

【0005】上記のように、リン酸化されたポリオルガノシロキサンは工業上有用な物質であるから、その特性や製造方法を改善することが望まれる。また、ポリオルガノシロキサン化合物は各種樹脂の難燃剤として用いられているが、単独では難燃効果が不十分なため、リン酸エステル系難燃剤と併用することが行なわれている。そして、要求される難燃効果を達成するには、比較的多量を樹脂に配合しなければならないのが現状である。このため、難燃剤が樹脂の機械的強度を低下させるという問題があった。従って、より少ない配合量で高い難燃効果

を達成する新規な難燃剤の開発が望まれている。本発明者らは、このような観点から広く検討を行なった結果、新規な構造を有しかつ容易に製造し得るリン酸化ポリオルガノシロキサンを見出し、更に、そのリン酸化ポリオルガノシロキサンが、種々の樹脂の難燃剤として非常に優れた特性を有することを発見した。

【0006】

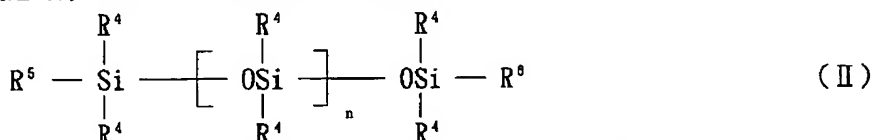


【0008】[式中、 R^1 及び R^3 は、それぞれ独立して、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、アリールアルキル基、アルキルアリール基、又はアシル基を示し、 R^2 はアルキレン基を示し、 a 及び b は、それぞれ、0、1又は2であってかつ $a+b$ が1又は2の整数

であり、そして m は0～200の整数である。]で表されるリン酸誘導体で、式(II)：

【0009】

【化10】



【0010】[式中、 R^4 は、それぞれ独立して、水素原子、置換若しくは非置換のアルキル基、置換若しくは非置換のアリール基、置換若しくは非置換のアリールアルキル基、置換若しくは非置換のアルキルアリール基、トリアルキルシリルアルキレン基、式 $-O(R^7_2SiO)_c$ (R^7_3 (式中、 R^7 は、それぞれ独立して、水素原子、置換若しくは非置換のアルキル基、置換若しくは非置換のアリール基、置換若しくは非置換のアリールアルキル基、又は置換若しくは非置換のアルキルアリール基であり、そして c は0～300の整数である)の基、又は $-アルキレン-Si(アルキル)_d$ (アルコキシ) $_{3-d}$ 基 (式中、 d は0～2の整数である) であり、 R^5 及び R^6 は、それぞれ独立して、水素原子、置換若しくは非置換のアルキル基、置換若しくは非置換のアリール基、置換若しくは非置換のアリールアルキル基、又は置換若しくは非置換のアルキルアリール基であるか、又は R^5 と R^6 は互いに結合して $-O-$ を形成し、そして n は0～500の整数である。但し、 R^4 で示される各々の基、 R^5 及び R^6 のうち少なくとも1つの基は水素原子である。]で表されるヒドロポリオルガノシロキサンをリン酸化したリン酸化ポリオルガノシロキサンであって、該リン酸化が、該リン酸誘導体が有する $P-OH$ 基と該ヒドロポリオルガノシロキサンが有する $H-Si$ 基との間で形成される $P-O-Si$ 結合を介して行なわれるリン酸化ポリオルガノシロキサンを提供する。

【0011】本発明は、また、このリン酸化ポリオルガノシロキサンを含んでなる熱可塑性樹脂組成物も提供する。本発明は、更に、リン酸化ポリオルガノシロキサンの製造方法であって、式(I)で表されるリン酸誘導体

を式(II)で表されるヒドロポリオルガノシロキサンと反応させて、該リン酸誘導体が有する $P-OH$ 基と該ヒドロポリオルガノシロキサンが有する $H-Si$ 基との間に $P-O-Si$ 結合を形成させることを含んでなる方法を提供する。

【0012】式(I)において、好ましくは、 R^1 及び R^3 は、それぞれ独立して、ハロゲン原子；炭素数1～30、好ましくは炭素数1～20のアルキル基、より好ましくは炭素数1～4のアルキル基；炭素数6～24、好ましくは炭素数6～14、より好ましくは炭素数6～10のアリール基；炭素数7～25、好ましくは炭素数7～15、より好ましくは炭素数7～11のアリールアルキル基；炭素数7～25、好ましくは炭素数7～15、より好ましくは炭素数7～11のアルキルアリール基；又は炭素数1～20、好ましくは炭素数2～12、より好ましくは炭素数2～7のアシル基である。 R^1 又は R^3 により示されるハロゲン原子には、例えば、塩素、臭素及びヨウ素原子が含まれ；アルキル基には、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、オクチル基、ドデシル基等が含まれ；アリール基には、例えば、フェニル基、ナフチル基等が含まれ、フェニル基が特に好ましく；アリールアルキル基には、例えば、ベンジル基、フェネチル基等のフェニルアルキル基のほか、ナフチルメチル基等が含まれ；アルキルアリール基には、トリル基、キシリル基、プロピルフェニル基等のアルキルフェニルのほか、メチルナフチル基等が含まれ；そしてアシルには、例えば、ホルミル基、アセチル基、プロピオニル基、ブチリル基、ベンゾイル基等が含まれる。

【0013】好ましくは、式(Ⅰ)の R^2 は、炭素数2～5、好ましくは炭素数2～3のアルキレン基である。

R^2 により示されるアルキレン基には、例えば、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基等が含まれる。式(Ⅰ)の m は、好ましくは0～50である。式

(Ⅰ)のリン酸誘導体は、 a 及び b の数値に依存してヒドロキシ基を1つ又は2つ有する。ヒドロキシ基を1つ有するリン酸誘導体には、リン酸ジエステル($a=2$, $b=0$)、モノ置換リン酸モノエステル($a=b=1$)、及びジ置換リン酸($a=0$, $b=2$)が含まれる。一方、ヒドロキシ基を2つ有するリン酸誘導体には、リン酸モノエステル($a=1$, $b=0$)、及びモノ置換リン酸($a=0$, $b=1$)が含まれる。これらリン酸誘導体は、市販されているか又は公知の方法で製造することができる。具体的には、以下のようなものがある：

【0014】(1)ビス(2-エチルヘキシル)ホスフェート；大八化学(株)製、商品名DP-8R；

(2)ブトキシエチルアシッドホスフェート；城北化学工業(株)製、商品名JP-506H；

(3)2-エチルヘキシル、2-エチルヘキシルホスホネート；大八化学(株)製、商品名PC-88A；

(4)ジイソデシルホスフェート；大八化学(株)製、商品名DP-10R；

(5)メチルアシッドホスフェート；大八化学(株)製、商品名AP-1；

(6)エチルアシッドホスフェート；城北化学工業(株)製、商品名JP-502；

(7)ブチルアシッドホスフェート；大八化学(株)製、商品名AP-4；

(8)ジブチルホスフェート；大八化学(株)製、商品名DP-4；

(9)モノブチルホスフェート；大八化学(株)製、商品名MP-4；

(10)オレイルアシッドホスフェート；城北化学工業(株)製、商品名JP-518-0；

【0015】(11)テトラコシルアシッドホスフェート；城北化学工業(株)製、商品名JP-524；

(12)2-エチルヘキシルアシッドホスフェート；大八化学(株)製、商品名AP-8；

(13)イソデシルアシッドホスフェート；大八化学(株)製、商品名AP-10；

(14)モノイソデシルホスフェート；大八化学(株)製、商品名MP-10；

(15)ラウリルリン酸；東邦化学工業(株)製、商品名フォスファノール ML-200；

(16)ポリオキシエチレン(以下 P.O.E)ラウリルエーテルリン酸；東邦化学工業(株)製、商品名フォスファノール ML-220；

(17)P.O.E ラウリルエーテルリン酸；東邦化学工業(株)製、商品名フォスファノール RD-510Y；

(18)P.O.E アルキル(C_{12-15})エーテルリン酸；東邦化学工業(株)製、商品名フォスファノール RS-410；

(19)P.O.E アルキル(C_{12-15})エーテルリン酸；東邦化学工業(株)製、商品名フォスファノール RS-610；

(20)P.O.E アルキル(C_{12-15})エーテルリン酸；東邦化学工業(株)製、商品名フォスファノール RS-710；

【0016】(21)P.O.E ステアリルエーテルリン酸；東邦化学工業(株)製、商品名フォスファノール RL-210；

(22)P.O.E ステアリルエーテルリン酸；東邦化学工業(株)製、商品名フォスファノール RL-310；

(23)P.O.E ステアリルエーテルリン酸；東邦化学工業(株)製、商品名フォスファノール RL-410；

(24)P.O.E アルキルフェニルエーテルリン酸；東邦化学工業(株)製、商品名フォスファノール RE-410；

(25)P.O.E アルキルフェニルエーテルリン酸；東邦化学工業(株)製、商品名フォスファノール RE-510；

(26)P.O.E アルキルフェニルエーテルリン酸；東邦化学工業(株)製、商品名フォスファノール RE-610；

(27)P.O.E アルキルエーテルリン酸；東邦化学工業(株)製、商品名フォスファノール RA-600；

(28)P.O.E ジアルキルフェニルエーテルリン酸；東邦化学工業(株)製、商品名フォスファノール RM-410；

(29)P.O.E ジアルキルフェニルエーテルリン酸；東邦化学工業(株)製、商品名フォスファノール RM-510；

(30)P.O.E ジアルキルフェニルエーテルリン酸；東邦化学工業(株)製、商品名フォスファノール RM-710；

【0017】(31)P.O.E フェニルエーテルリン酸；東邦化学工業(株)製、商品名フォスファノール LP-700；

(32)P.O.E-sec-アルキル(C_{12-14})エーテルリン酸；東邦化学工業(株)製、商品名フォスファノール RT-510；

(33)P.O.E-sec-アルキル(C_{12-14})エーテルリン酸；東邦化学工業(株)製、商品名フォスファノール RT-610；

(34)ブチルアシッドホスフェート；城北化学工業(株)製、商品名JP-504；

(35)2-エチルヘキシルアシッドホスフェート；城北化学工業(株)製、商品名JP-508；

(36)ジ(2-エチルヘキシル)ホスフェート；城北化学工業(株)製、商品名JB-58；

(37)エチレングリコールアシッドホスフェート；城北化学工業(株)製、商品名EGAP；

(38) P.O.E-sec-アルキル (C_{12-14}) エーテルリン酸; 東邦化学工業 (株) 製、商品名 フォスファノール RT-710 ;

(39) P.O.E-sec-アルキル (C_{12-14}) エーテルリン酸; 東邦化学工業 (株) 製、商品名 フォスファノール RT-910 ; 及び

(40) P.O.E-アルキル (C_{1-2}) エーテルリン酸; 東邦化学工業 (株) 製、商品名 ネオスコアー PF-100 。

【0018】なお、リン酸ジエステルとして市販されているものは、リン酸モノエステル等との混合物である場合が多いので、高純度のリン酸ジエステルを必要とする場合は、例えば、五酸化リンを用いて、Uporら、Magy. Kem. Foly., 73(11), pp. 479-83 (1967) に記載された方法に従って製造することができる。

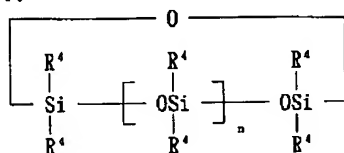
【0019】式 (II) において、好ましくは、ポリシロキサン主鎖に結合した $(2n+4)$ 個の R^4 は、それぞれ独立して、水素原子、置換若しくは非置換の炭素数 1~24 のアルキル基、置換若しくは非置換の炭素数 6~24 のアリール基、置換若しくは非置換の炭素数 7~25 のアリールアルキル基、置換若しくは非置換の炭素数 7~25 のアルキルアリール基、トリ (C_{1-20} アルキル) シリル C_{2-10} アルキレン基、式 $-O(R^7SiO)$ 。 SiR^7_3 (式中、 R^7 は、それぞれ独立して、水素原子、置換若しくは非置換の炭素数 1~24 のアルキル基、置換若しくは非置換の炭素数 6~24 のアリール基、置換若しくは非置換の炭素数 7~25 のアリールアルキル基、又は置換若しくは非置換の炭素数 7~25 のアルキルアリール基であり、そして c は 0~300、好ましくは 0~200、より好ましくは 0~100 の整数である) の基、又は $-C_{2-10}$ アルキレン $-Si(C_{1-20}$

アルキル) $_d$ (C_{1-20} アルコキシ) $_{3-d}$ 基 (式中、 d は 0~2 の整数である) である。 R^4 及び R^7 により示される非置換のアルキル基、アリール基、アリールアルキル基、及びアルキルアリール基には、式 (I) の R^1 及び R^3 について例示したものが挙げられ、好ましくは炭素数 1~6 のアルキル基又は炭素数 6~10 のアリール基、特にメチル基又はフェニル基である。 R^4 及び R^7 により示される置換アルキル基、置換アリール基、置換アリールアルキル基、及び置換アルキルアリール基の置換基には、ハロゲン基、特にフルオロ基、アミノ基、2-アミノエチルアミノ基、エポキシ基、及び 3, 3, 3-トリフルオロ基が含まれる。具体的な置換アルキル基には、フルオロメチル基、3-アミノプロピル基、3-(2-アミノエチルアミノ) プロピル基、及び 3, 3, 3-トリフルオロプロピル基を挙げることができる。

【0020】好ましくは、式 (II) の R^5 及び R^6 は、それぞれ独立して、水素原子、置換若しくは非置換の炭素数 1~24 のアルキル基、置換若しくは非置換の炭素数 6~24 のアリール基、置換若しくは非置換の炭素数 7~25 のアリールアルキル基、又は置換若しくは非置換の炭素数 7~25 のアルキルアリール基である。 R^5 及び R^6 により示される非置換及び置換のアルキル基、アリール基、アリールアルキル基、及びアルキルアリール基には、 R^4 について例示したものが挙げられる。式 (II) の R^5 及び R^6 は、互いに結合して $-O-$ を形成することもできる。この場合、式 (II) のヒドロポリオルガノシロキサンは環状構造になり、式 (III) :

【0021】

【化11】



(III)

【0022】[式中、 R^4 は式 (II) で定義した通りであり、そして n は少なくとも 1、好ましくは 1~6 の整数である。] で表すことができる。式 (II) の R^5 及び R^6 が互いに結合して $-O-$ を形成しない場合は、 n は、0~500、好ましくは 0~300、より好ましくは 1~100、特に好ましくは 1~50 の整数である。

【0023】式 (II) の $(2n+4)$ 個の R^4 及びそれぞれ 1 個の R^5 と R^6 のうち少なくとも 1、好ましくは 1~100、より好ましくは 1~10、特に好ましくは 1~2 は水素原子であることを要する。この水素原子が、式 (I) のリン酸誘導体のヒドロキシ基と $Si-O-P$ 結合を形成することによって、本発明によるリン酸化が行なわれるからである。

【0024】式 (II) のヒドロポリオルガノシロキサンは周知の化合物であり、市販されているか又は公知の方

法で製造することができる。また、市販のヒドロポリオルガノシロキサン中の $Si-H$ 基に不飽和炭化水素を白金等の金属触媒の存在下で付加反応させることにより、所望の R^4 、 R^5 及び/又は R^6 を有するヒドロポリオルガノシロキサンを得ることができる。この付加反応は、本発明のリン酸化の前に行なうことも、リン酸化と同時に行なうこともできる。そのような不飽和炭化水素には、スチレン及び α -メチルスチレンのような芳香族炭化水素や、エチレン、プロピレン、ブテン、ペンテン、ヘキセン及びオクテンのような脂肪族炭化水素が含まれる。例えば、不飽和炭化水素としてスチレンを使用すればフェニルエチル基を導入することができ、エチレンを使用すればエチル基を導入することができ、プロピレンを使用すれば n -プロピル基やイソプロピル基を導入することができる。このような炭化水素基は、得られるリ

ン酸化ポリオルガノシロキサンを調整するため、それを樹脂への添加物として使用する場合に、その樹脂との親和性を向上させる目的で導入され、通常は、ヒドロポリオルガノシロキサン中のSi-H基の10～90%に導入される。この他、任意のR⁴、R⁵及びR⁶を導入する方法として、例えば、金属ケイ素を用いる直接法やグリニャー反応を使用する方法がある。

【0025】また、式(II)のヒドロポリオルガノシロキサンのSi-H基は、アルコールROHと反応して、リン酸化に対して不活性のSi-OR基を形成するので、リン酸化に際してアルコールを存在させることにより、反応性のSi-H基のモル数を減少させて、得られるリン酸化ポリオルガノシロキサンのリン酸化の程度や分子量を調整することができる。使用できるアルコールには、メタノール、エタノール及びイソプロピルアルコールなどが含まれる。

【0026】本発明のリン酸化ポリオルガノシロキサンは、式(I)で表されるリン酸誘導体を、式(II)で表されるヒドロポリオルガノシロキサンと反応させて、P-O-Si結合を形成させることにより得られる。その反応は、使用する反応体の性状により、溶媒の存在下でも不存在下でも行なうことができる。使用できる溶媒には、トルエンやキシレン等の芳香族炭化水素、ジオキサンやテトラヒドロフラン等のエーテル系溶媒、ヘキサンやドデカン等の脂肪族炭化水素、及びジクロロメタンやジクロロエタン等のハロゲン化炭化水素が含まれるがこれらに限定されない。反応温度は通常0～150℃である。

【0027】本発明の反応は、式(I)で表されるリン酸誘導体を式(II)で表されるヒドロポリオルガノシロ

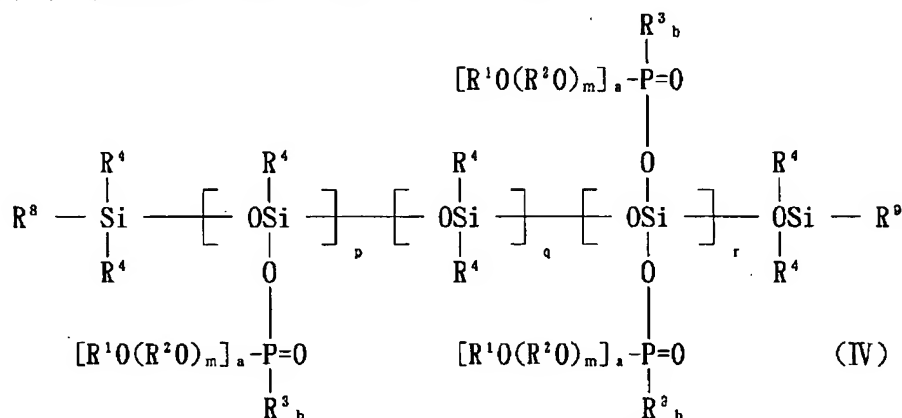
キサンと単に混合するだけでも進行するが、銅、鉄、ニッケル、パラジウム、白金、ロジウム、チタン、ジルコニウム及びバナジウムのような金属触媒や塩化白金酸や白金錯体のような金属化合物を用いるのが好ましい。また、リン酸、硫酸、塩酸、硝酸、酢酸、安息香酸のような無機又は有機の酸；水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、テトラメチルアンモニウムヒドロキシドのような無機又は有機の塩基；又は活性炭のような物質を加えると促進される。

【0028】この反応における式(I)のリン酸誘導体の、式(II)のヒドロポリオルガノシロキサンに対するモル比は、P-OH/Si-Hが、2.0～0.5、好ましくは1.4～0.7となるようなモル比である。リン酸誘導体は、ヒドロキシ基を1つ有するものと2つ有するものと混合物であってもよい。反応後は、未反応原料及び溶媒を蒸留、中和及び／又は濾過により除去することができるが、溶媒を除去するだけでそのまま製品とすることもできる。

【0029】得られるリン酸化ポリオルガノシロキサンの形態は、式(I)のリン酸誘導体のヒドロキシ基の数及び式(II)のヒドロポリオルガノシロキサンのSi-H基の数によって異なる。式(I)のリン酸誘導体がヒドロキシ基を1つだけ有するときは、式(II)のヒドロポリオルガノシロキサンが有するSi-H基の数に関係なく、1分子のポリオルガノシロキサンに式(I)のリン酸誘導体がP-O-Si結合を介して任意に置換したリン酸化ポリオルガノシロキサンが得られ、これは、例えば、式(IV)：

【0030】

【化12】



【0031】【式中、R¹、R²、R³及びmは式(I)で定義した通りであり、R⁴は式(II)で定義した通りであり、R⁸はR⁵又は式-O-P(O)[R¹O(R²O)]_a。R^{3b}の基であり、R⁹はR⁶又は式-O-P(O)[R¹O(R²O)]_a。R^{3b}の基であり、R⁸とR⁹は互いに結合して-O-を形成してもよく、a+bはそれぞれ0、1又は2であってかつa+bが2の整数であり、そして、p、q及びrは、それぞれ

0～500であって、p+q+r=nとなる整数である。但し、分子全体で少なくとも1つの式-O-P(O)[R¹O(R²O)]_a。R^{3b}の基を有する。】で表される。このタイプのリン酸化ポリオルガノシロキサン中のリン原子の量は、1～20重量%、好ましくは2～15重量%、より好ましくは3～8重量%である。

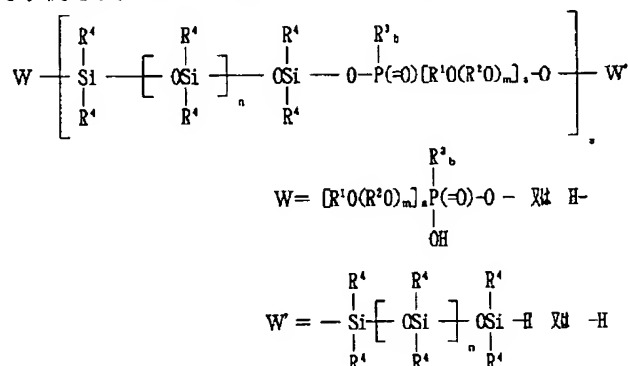
【0032】一方、リン酸誘導体がヒドロキシ基を2つ有するときは、式(II)のヒドロポリオルガノシロキサ

ンがSi-H基を1つ有するなら、リン酸基を連結基とするポリオルガノシロキサンが二量体が得られ、そして、ヒドロポリオルガノシロキサンがSi-H基を2つ有するなら、線状のリン酸誘導体/ポリオルガノシロキサン交互共重合体を得られる。例えば、式(II)のR⁵

及びR⁶ が2つのSi-H基を形成するヒドロポリオルガノシロキサンを使用して得られるこのタイプの共重合体は、式(V)：

【0033】

【化13】



(V)

【0034】[式中、R¹、R²、R³及びmは式(I)で定義した通りであり、R⁴は式(II)で定義した通りであるが水素原子であることはなく、a及びbは、それぞれ0又は1であってかつa+bが1の整数であり、そして、sは1～5000、好ましくは2～1000の整数である。]で表される。

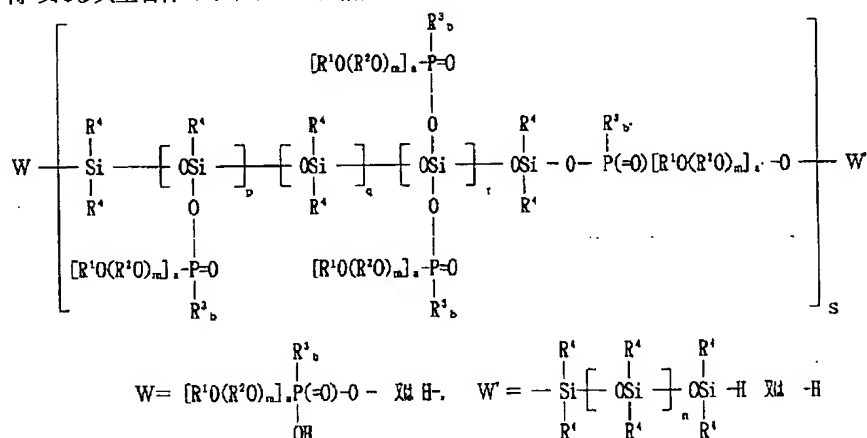
【0035】式(I)のリン酸誘導体がヒドロキシ基を2つ有しかつ式(II)のヒドロポリオルガノシロキサンがSi-H基を3つ以上有する場合には、ネットワーク状のリン酸誘導体/ポリオルガノシロキサン交互共重合体を得られる。このネットワーク状の交互共重合体を製造する際に、ヒドロキシ基を2つ有するリン酸誘導体と共にヒドロキシ基を1つだけ有するリン酸誘導体を適量存在させれば、得られる共重合体のネットワーク構造の

密度又は分子量を調節することができる。

【0036】また、ヒドロキシ基を2つ有する式(I)のリン酸誘導体に、2つ及び3つ以上のSi-H基を有する式(IV)のリン酸化ポリオルガノシロキサンをそれぞれ反応させると、線状のリン酸誘導体/リン酸化ポリオルガノシロキサン交互共重合体、及びネットワーク状のリン酸誘導体/リン酸化ポリオルガノシロキサン交互共重合体それぞれ得られる。このうち、線状のリン酸誘導体/リン酸化ポリオルガノシロキサン交互共重合体は、式(IV)のR⁸とR⁹が水素原子である結果、式(IV)のリン酸化ポリオルガノシロキサンが2つのSi-H基を有する場合、式(VI)：

【0037】

【化14】



(VI)

【0038】[式中、R¹、R²、R³、m、p、q、r及びsは式(IV)及び(V)でそれぞれ定義した通りであり、R⁴は式(II)で定義した通りであるが水素原子であることはなく、a+bはそれぞれ0、1又は2であってかつa+bが2の整数であり、そしてa'及び

b'はそれぞれ0又は1であってかつa+bが1の整数である。但し、p及びrが同時に0になることはない。]で表すことができる。このような、R⁸とR⁹が水素原子である結果、2つのSi-H基を有する式(IV)のリン酸化ポリオルガノシロキサンは、まず、ヒド

ロキシ基を1つだけ有する式(I)のリン酸誘導体、Si-H基を少なくとも1つ有する式(III)の環状ポリオルガノシロキサンを本発明の方法でリン酸化することにより、リン酸化環状ポリオルガノシロキサンを生成させ、次いで、それを、式(II)の線状ポリオルガノシロキサンと平衡化させることにより得られる。線状及びネットワーク状の交互共重合体の分子量は、200~2,000,000、好ましくは500~1,000,000である。

【0039】こうして得られるリン酸化ポリオルガノシロキサンは、種々の樹脂の難燃剤として非常に優れた特性を有し、従来のリン系難燃剤を同量使用した場合と比較して5~20倍の難燃効果を示す。従って、樹脂への添加量を大幅に低減できるので、難燃剤添加により起こり得る樹脂の機械強度低下及び成形物の熱変形のような問題を軽減することができる。

【0040】本発明のリン酸化ポリオルガノシロキサンは、あらゆる熱可塑性樹脂に適用することができる。特に適する樹脂には、レキサン101、121、131、141及び151のようなレキサン、サイコロイ（以上、エンジニアリングプラスチック）、パンライト、メタマール、マルチロン（以上、帝人化成）、ユーピロン（三菱ガス化学）、ノバレックス、ノバメート（以上、三菱エンジニアリングプラスチック）、マクロロン、バイブレント（以上、バイエルジャパン）、タフロン（出光石油化学）、カリバー、及びテクニエース（以上、住友ダウ）のようなポリカーボネート（PC）樹脂；サンタックUT-61（三井東圧化学）、セビアンV-680（ダイセル化学工業）、スタイラック（旭化成工業）、サイコラック、ウベロイ（以上、宇部サイコン）、カネエース、カネカFRX（以上、鐘淵化学工業）、エスチレンABS（新日鐵化学）、クララスチック（住友ダウ）、セビアンV（ダイセル化学工業）、デンカABS、デンカ難燃ABS（以上、電気化学工業）、トヨラック（東レ）、JSR ABS（日本合成ゴム）、タフレックス、コリメート（以上、三菱化学）、ダイヤベットのABS（三菱レイヨン）、スミコンFM（住友ベークライト）、バイエルABS（バイエル）、及びテルラン（BASFエンジニアリングプラスチック）のようなアクリロニトリル-ブタジエンスチレン（ABS）樹脂；PC/ABS；タイリル、スタイラックAS（以上、旭化成工業）、エスチレンAS（新日本製鉄化学工業）、セビアン-N（ダイセル化学工業）、デンカAS（電気化学工業）、トヨラックG（東レ）、ライタックA（三井化学）、及びサンレックス（三菱化学）のようなスチレン-アクリロニトリル（SAN）樹脂；バイタックス（日立化成工業）、ダイヤラックA（三菱レイヨン）及びルランS（BASFエンジニアリングプラスチック）のようなアクリレートスチレンアクリロニトリル（ASA）樹脂；パロックス（エン

ジニアリングプラスチック）、プラナック（大日本インキ化学工業）、帝人PBT樹脂（帝人）、タフベットのPBT（東洋紡績）、ジュラネックス（ポリプラスチック）、テナイト（長瀬産業）、ノバドゥール（三菱エンジニアリングプラスチック）、FR-PBT（三井石油化学工業）、ポカン（バイエルジャパン）、及びウルトラデュアー（BASFエンジニアリングプラスチック）のようなポリブチレンテレフタレート（PBT）樹脂；帝人FR-PET（帝人）、パイロベットの（東洋紡績）、タフエイト（出光石油化学）、ハイパーライト（鐘淵化学工業）、クラベットの（クラレ）、ダイヤナイト（三菱レイヨン）、ペトロン（バイエルジャパン）、及びノバベットの（三菱エンジニアリングプラスチック）のようなポリエチレンテレフタレート（PET）樹脂；旭化成ポリスチレン（旭化成工業）、エスチレン（新日本製鉄化学工業）、ダイセルスチロール（ダイセル化学工業）、出光ポリスチレン（出光石油化学）、デンカスチロール（電気化学工業）、カネウッド（鐘淵化学工業）、エスチレン（新日鐵化学）、エスプライト、エバークライト（以上、昭和電工）、スミプライト（住友化学工業）、ダイヤレックス、及びパーマートン（以上、三菱化学）のようなポリスチレン（PS）樹脂；ポリプロピレン（PP）樹脂；及びポリエチレン（PE）樹脂が含まれるが、これらに限定されない。

【0041】本発明のリン酸化ポリオルガノシロキサンは、上記のような熱可塑性樹脂と、樹脂組成物の全量を基準として、一般に0.01~20重量%、好ましくは0.1~10重量%の量で配合される。

【0042】本発明のリン酸化ポリオルガノシロキサンを樹脂に配合するに際して、ポリオルガノシロキサン成分及びポリアルキル（メタ）アクリレートゴム成分が相互侵入網目構造を有している複合ゴム（例えば、三菱レイヨンのS-2001）やアクリレートゴム（例えば、呉羽化学工業のEXL2311）を添加することができる。また、樹脂組成物の製造時及び／又は成形時に慣用の添加剤を添加することができ、例えば、顔料、染料、充填剤（タルク、ガラス繊維、アルミナ繊維、カーボンブラック、シリカ、酸化チタン等）、耐熱剤、酸化劣化防止剤、耐候剤、滑剤、離型剤、可塑剤、帯電防止剤等を挙げることができる。タルクの具体例としては、商品名「ミクロエースP-3」（日本タルク）を挙げることができ、遠心沈降法による平均粒子径が1.8 μ mのものがある。また、ガラス繊維の具体例としては、：日東紡グラスファイバー、日東紡チョップドストランド3PE-455、Eグラスファイバー（旭ファイバークラス）、石英硝子繊維（旭硝子）を挙げることができる。

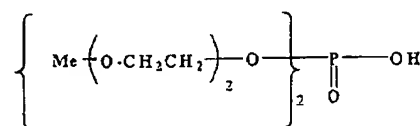
【0043】本発明のリン酸化ポリオルガノシロキサンを樹脂に配合するに際して、特開平10-147701の

【0028】に記載されているような他の難燃成分、例

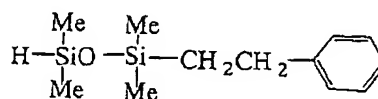
えば、水酸化アルミニウム等の無機物、リン酸エステル類、芳香族系スルホン酸塩のような成分を含めてもよい。

【0044】本発明のリン酸化ポリオルガノシロキサンを樹脂に配合するに際して、更に、ポリフッ化炭化水素、例えば、ポリテトラフルオロエチレン (PTFE) のような滴下防止剤を配合してもよい。具体的には、三井・デュポンフロケミカルのテフロン6J又はテフロン30J、及びダイキン化学工業のポリフロンF201Lが含まれる。ポリテトラフルオロエチレンを配合する場合、その配合量は、樹脂組成物の全量を基準として、0.01~2重量%、好ましくは0.02~1重量%である。次に実施例を示すが、本発明は、それら具体例に限定されるものではない。

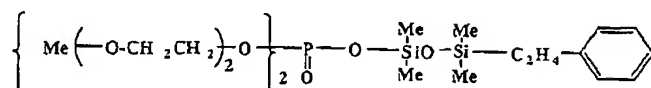
【0045】



(I) - 1



(II) - 1



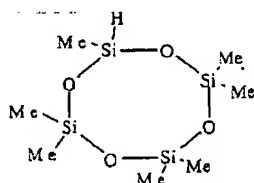
(IV) - 1

【0047】**実施例2** リン酸化ポリオルガノシロキサンの製造

Uporらの方法を用いて合成した308gのリン酸ジエチルを2L四つ口フラスコに計り取った。134gの化合物(II)-1をゆっくり滴下した。窒素雰囲気下、80~100℃で2時間反応させて、434gの化合物(IV)-2を得た(収率98%)。GPC、IR吸収スペクトル、及び¹H-NMRマスペクトルで構造を確認した。

【0048】

【化16】



(II) - 2

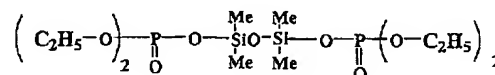
【0051】次いで、292gの化合物(IV)-3を、67gの化合物(II)-1及び148gのオクタメチルシクロテトラシロキサンと混合して、硫酸の存在下で25℃で6時間反応させた。反応後、炭酸水素ナトリウムで中和して、507gの化合物(IV)-4を得た。

【実施例】**実施例1** リン酸化ポリオルガノシロキサンの製造

238gの化合物(II)-1を2L四つ口フラスコに計り取った。白金濃度が化合物(II)-1に対して20ppmとなるように塩化白金酸の10%メタノール溶液を入れ窒素雰囲気下で撹拌した。80℃に加熱し、Uporらの方法を用いて合成した302gの化合物I-1をゆっくり滴下した。さらに、窒素雰囲気下80~100℃で1時間反応させて、化合物(IV)-1を主成分とする535gのリン酸化オルガノシロキサンを得た(収率99%、純度75%)。GPC、IR吸収スペクトル、及び¹H-NMRマスペクトルで構造を確認した。

【0046】

【化15】



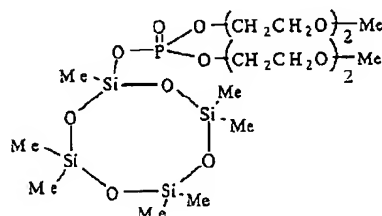
(IV) - 2

【0049】**実施例3** リン酸化ポリオルガノシロキサンの製造

302gの化合物(I)-1及び282gの化合物(II)-2を300gのトルエン中に加えて、実施例1と同じように反応させ、溶媒を除去し、580gの化合物(IV)-3を得た(収率99%)。

【0050】

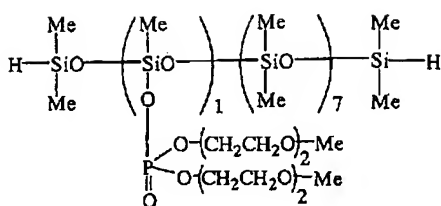
【化17】



(IV) - 2

【0052】

【化18】



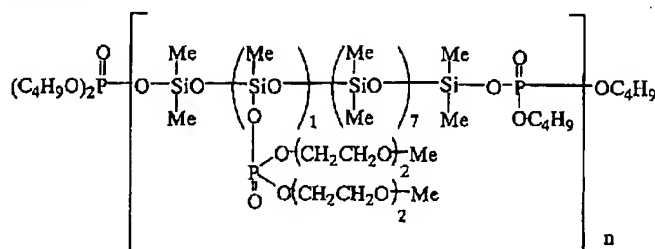
(IV) - 4

【0053】507 gの化合物(IV) -4と210 gの

リン酸ジブチル／リン酸モノブチル＝８／２混合物を５０ppmのリン酸触媒の存在下で実施例１と同じように反応させ、溶媒を除去し、７１０gの化合物（Ⅵ）－１（ブロック共重合体）を得た。GPCにより測定された数平均分子量は８４０００であった。

【0054】

【化19】

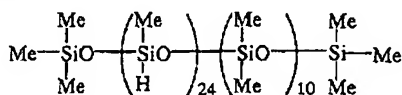


【0055】実施例4 リン酸化ポリオルガノシロキサンの製造

585 gの化合物(II) - 3、236 gの α -メチルスチレン、及び238 gのリン酸モノメチル/リン酸ジメチル=8/2混合物を700 gのテトラヒドロフラン中に加え、更に、5 ppmの白金錯体触媒PV-VTC (Degussa 社製) の存在下で実施例1と同じように反応させ、溶媒を除去し、730 gのネットワーク状リン酸化ポリオルガノシロキサン(41)を得た。GPCにより測定された数平均分子量は126000であった。

【0056】

【化20】



(II) - 3

(VI) - 1

【0057】実施例5～54 リン酸化ポリオルガノシ
ロキサンの製造

先に例示したリン酸誘導体(1)~(40)及び、表1に記載した式(II)、(III)及び(IV)のポリオルガノシロキサンを使用し、場合により不飽和炭化水素やアルコールを加えた以外は、実施例1~4のいずれかに記載した方法に従い、表1の生成物を得た。なお、リン酸誘導体、並びにこれら場合により存在し得る不飽和炭化水素及びアルコールの反応性基のモル数は、ポリオルガノシロキサン中のSi-H基のモル数と等しくなるようにした。GPC、IR吸収スペクトル、及び¹H-NMRマスペクトルで構造を確認した。

【0058】

【表1】

表 1

実施例	リン酸誘導体 式 (I)	ポリオルガノシロキサン 式 (II), (III), (IV)	不飽和炭化水素 [μ/シロキサン]	アルコール [μ/シロキサン]	生成物
5	(1)	式 (II) $R^1=Me, R^2, R^3=H, n=0$	なし	なし	(42)
6	(2)	(II) $R^1=Me, R^2, R^3=H, n=2$	なし	なし	(43)
7	(3)	(II) $R^1=Me, R^2, R^3=H, n=4$	なし	なし	(44)
8	(6)	(II) $R^1=Me, R^2, R^3=H, n=6$	なし	なし	(45)
9	(7)	(II) $R^1=Me, R^2, R^3=H, n=10$	なし	なし	(46)
10	(10)	(II) $R^1=Me, R^2, R^3=H, n=20$	なし	なし	(47)
11	(11)	(II) $R^1=Me, R^2, R^3=H, n=30$	なし	なし	(48)
12	(15)+(3)	(II) $R^1=Me, 2H, R^2, R^3=Me, n=4$	なし	なし	(49)
13	(16)+(6)	(II) $R^1=Me&Ph, 2H, R^2, R^3=Me&Ph, n=6$	なし	なし	(50)
14	(17)	(II) $R^1=Me&Ph, 4H, R^2, R^3=Me&Ph, n=8$	なし	なし	(51)
15	(18)	(II) $R^1=Me&Ph, 6H, R^2, R^3=Me&Ph, n=12$	なし	なし	(52)
16	(19)	(II) $R^1=Me, 10H, R^2, R^3=H, n=12$	なし	なし	(53)
17	(20)	(II) $R^1=Me, 10H, R^2, R^3=Me, n=20$	スチレン [8]	なし	(54)
18	(21)+(2)+(5)	(II) $R^1=Me, 2H, R^2, R^3=Me, n=2$	なし	なし	(55)
19	(22)	(II) $R^1=Me, 4H, R^2, R^3=Me, n=4$	なし	なし	(56)
20	(23)	(II) $R^1=Me, 10H, R^2, R^3=Me, n=10$	なし	なし	(57)
21	(24)	(II) $R^1=Me, 20H, R^2, R^3=Me, n=20$	なし	なし	(58)
22	(25)	(II) $R^1=Me, 30H, R^2, R^3=Me, n=30$	1-オクチン [13] アリルジメチル [13]	なし	(59)
23	(26)	(II) $R^1=Me, 35H, R^2, R^3=Me, n=35$	スチレン [20] ビニルトリメチル [8]	なし	(60)
24	(27)	(II) $R^1=Me, 35H, R^2, R^3=Me, n=35$	α -ナフチルスチレン [20]	なし	(61)
25	(28)	(II) $R^1=Me, 35H, R^2, R^3=Me, n=35$	スチレン [15]	メチル [5]	(62)
26	(29)	(II) $R^1=Me, 40H, R^2, R^3=Me, n=40$	1-オクチン [5]	なし	(63)
27	(30)	(II) $R^1=Me, 60H, R^2, R^3=Me, n=60$	スチレン [40] ビニルトリメチル [10]	なし	(64)
28	(31)	(IV) $R^1=Me, 2H, R^2, R^3=H, n=4$ $[R^1O(R^2O)_n]_4 \cdot P(O)R^3 \cdot (BuO)_2P(O)$	なし	なし	(65)
29	(32)	(IV) $R^1=Me, 2H, R^2, R^3=H, n=6$ $[R^1O(R^2O)_n]_4 \cdot P(O)R^3 \cdot (EtO)_2P(O)$	なし	なし	(66)
30	(33)	(IV) $R^1=Me, 3H, R^2, R^3=H, n=12$ $[R^1O(R^2O)_n]_4 \cdot P(O)R^3 \cdot (MeO)_2P(O)$	なし	なし	(67)

【0059】

【表2】

表 1 (続き)

実施例	リン酸誘導体 式 (I)	ポリオルガノシロキサン 式 (II), (III), (IV)	不飽和炭化水素 [炭 / シロキサン]	アルコール [炭 / シロキサン]	生成物
31	(34)	(III) $R^1=Me$, 4H, $n=4$	なし	なし	(68)
32	(35)	(II) $R^1=Me$, 4H, $R^2, R^3=Me$, $n=4$	なし	なし	(69)
33	(36)	(II) $R^1=Me$, 2H, $R^2, R^3=Me$, $n=2$	なし	なし	(70)
34	(37)	(II) $R^1=Me$, 4H, $R^2, R^3=Me$, $n=4$	なし	なし	(71)
35	(38)	(II) $R^1=Me$, 4H, $R^2, R^3=Me$, $n=4$	なし	なし	(72)
36	(39)	(II) $R^1=Me$, 10H, $R^2, R^3=Me$, $n=10$	なし	なし	(73)
37	(40)	(II) $R^1=Me$, 10H, $R^2, R^3=Me$, $n=10$	なし	なし	(74)
38	(6)	(II) $R^1=Me$, 10H, $R^2, R^3=Me$, $n=10$	なし	なし	(75)
39	(3)	(II) $R^1=Me$, 35H, $R^2, R^3=Me$, $n=35$	1-オクチン [25]	なし	(76)
40	(6)	(II) $R^1=Me$, 35H, $R^2, R^3=Me$, $n=35$	ステレン [20]	なし	(77)
41	(6)	(II) $R^1=Me$, 35H, $R^2, R^3=Me$, $n=35$	α -メチルステレン [15]	なし	(78)
42	(6)	(II) $R^1=Me$, 35H, $R^2, R^3=Me$, $n=35$	アリルメチルシロキサン [10] ビニルトリメチルシロキサン [10]	なし	(79)
43	(6)	(II) $R^1=Me$, 35H, $R^2, R^3=Me$, $n=35$	なし	なし	(80)
44	(27)	(II) $R^1=Me$, 35H, $R^2, R^3=Me$, $n=35$	ステレン [5]	なし	(81)
45	(27)	(II) $R^1=Me$, 35H, $R^2, R^3=Me$, $n=35$	なし	なし	(82)
46	$EtO(C_2H_4O)_2P(O)OH$	(II) $R^1=Me$, $R^2, R^3=H$, $n=6$	なし	なし	(83)
47	$EtO(C_2H_4O)_2P(O)OH$	(II) $R^1=Me$, 10H, $R^2, R^3=Me$, $n=10$	なし	なし	(84)
48	$EtO(C_2H_4O)_2P(O)OH$	(II) $R^1=Me$, 35H, $R^2, R^3=Me$, $n=35$	ステレン [15]	イソノール [10]	(85)
49	$(Me_2O)_2P(O)OH$	(II) $R^1=Me$, $R^2, R^3=H$, $n=6$	なし	なし	(86)
50	$(Me_2O)_2P(O)OH$	(II) $R^1=Me$, 10H, $R^2, R^3=Me$, $n=20$	1-オクチン [5]	なし	(87)
51	$(Me_2O)_2P(O)OH$	(II) $R^1=Me$, 35H, $R^2, R^3=Me$, $n=35$	なし	なし	(88)
52	$(EtO)_2P(O)OH$	(II) $R^1=Me$, $R^2, R^3=H$, $n=6$	なし	なし	(89)
53	$(EtO)_2P(O)OH$	(II) $R^1=Me$, 10H, $R^2, R^3=Me$, $n=20$	なし	なし	(90)
54	$(EtO)_2P(O)OH$	(II) $R^1=Me$, 35H, $R^2, R^3=Me$, $n=35$	ステレン [20]	なし	(91)

* フェニルメチルシロキサン骨格を繰り返し単位を持つ。

【 0060 】 比較例 1、2、及び実施例 55～94

下記の表 2 に示した各成分を表 2 に示した配合割合で混合した後、40mmφ 単軸押出機 (いすゞ加工機 (株) 製) を使用してシリンダ温度 250℃ で押し出し、ペレット化した。得られたペレットを 120℃ で 6 時間乾燥した後、射出成形機 (日本製鋼所 (株) 製、商品名 J-50EP) を用いて、シリンダ温度 270℃ 及び金型温度 80℃ で試験片を成形し、表 2 に示した項目について評価した。各項目の評価方法は以下の通りである。

【 0061 】 アイゾット衝撃強度

ASTM 規格 D-256 に準拠して厚み 1/8 インチのノッチ付き衝撃試験片を作成し、やはり ASTM 規格 D-256 に準拠して 23℃ でアイゾット衝撃強度を測定した。kg・cm/cm の単位で表示した。

曲げ弾性率

ASTM 規格 D-790 に準拠して作成した曲げ試験片を用いて曲げ試験を行なった。kg/cm² の単位で表示した。

熱変形温度

ASTM 規格 D-648 に準拠して作成した試験片を用いて 1820kPa 荷重で試験した。荷重たわみ温度を (℃) の単位で表示した。

【 0062 】 難燃性

UL94 規格に準拠して作成した厚み 1/16 インチ試験片を用いて試験を行った。試験には 5 個の試験片をもちいて以下の V-0 から V-2 までの等級で評価した。
V-0: 添加炎を取り除いた後の有炎燃焼時間が 10 秒以下であり、試料片 5 個への 10 回の接炎の合計有炎燃焼時間が 50 秒以下であり、かつ全試料ともに脱脂綿に着火する微粒炎を落下しない。

V-1: 添加炎を取り除いた後の有炎燃焼時間が 30 秒以下であり、試料片 5 個への 10 回の接炎の合計有炎燃焼時間が 250 秒以下であり、かつ全試料ともに脱脂綿に着火する微粒炎を落下しない。

V-2: 添加炎を取り除いた後の有炎燃焼時間が 30 秒以下であり、試料片 5 個への 10 回の接炎の合計有炎燃焼時間が 250 秒以下であり、かつこれらの試料が脱脂綿に着火する微粒炎を落下する。

外観

成型品を目視により観察した。◎; 非常に良好、○; 良好、×; 不良の 3 段階で評価した。

【 0063 】

【 表 3 】

例	比較例 1	比較例 2	実施例 55	実施例 56	実施例 57	実施例 58	実施例 59
PC	100	100	100	100	100	100	100
添加樹脂	ABS ¹	—	—	—	—	—	—
リン酸化ポリオール ガノシロキサン	—	—	IV-1 0.5wt%	IV-2 1wt%	VI-1 2wt%	(41) 5wt%	(42) 10wt%
滴下防止剤 ²	0.5	0.5	—	—	—	—	—
添加剤	シリコン N'ナフ 20 wt%	シリコン N'ナフ 10 wt% トリフェノ ルエーテル 10 wt%	—	—	—	—	—
燃焼性	V-1	V-1	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0
曲げ弾性率	18000	19000	24000	24000	23000	24000	22000
アイソット	1.6	1.8	80	81	84	82	78
熱変形温度	63	60	134	136	134	138	132
外観	×	×	○	○	○	○	○

¹ サンタックUT-61 (三井東圧化学), セビアンV-680 (ダイセル化学工業)² ポリプロンF201L (ダイキン化学工業)³ Si パウダーDC4-7051 (東レ・ダウコーニング)

【0064】

【表4】

【表4】

例	実施例 60	実施例 61	実施例 62	実施例 63	実施例 64	実施例 65	実施例 66
PC	100	100	100	100	100	100	100
添加樹脂	ABS	—	—	—	—	—	—
リン酸化ポリオール ガノシロキサン	(43) 2wt%	(44) 2wt%	(45) 2wt%	(46) 5wt%	(47) 5wt%	(48) 5wt%	(49) 5wt%
滴下防止剤	—	—	0.5	—	0.5	—	—
添加剤	タルク 7.5wt%	タルク 15wt%	タルク 15wt%	ガラス微粉 30wt%	ガラス微粉 30wt%	ガラス微粉 30wt%	—
燃焼性	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0
曲げ弾性率	43000	51000	50000	77000	76000	78000	24000
アイソット	60	45	43	13	14	15	87
熱変形温度	138	136	140	139	154	156	136
外観	○	○	○	○	○	○	○

【0065】

【表5】

例	実施例 67	実施例 68	実施例 69	実施例 70	実施例 71	実施例 72	実施例 73
PC	90	90	90	90	90	90	90
添加樹脂	ABS	10	10	10	10	10	10
リン酸化ポリオール ガノシロキサン	(50) 1wt%	(51) 1wt% (52) 1wt%	(53) 0.5wt% (54) 0.5wt%	(55) 0.5wt% (56) 0.5wt%	(56) 0.5wt%	(57) 0.5wt%	(58) 0.5wt% (59) 0.5wt%
滴下防止剤	—	—	—	—	—	—	—
添加剤	—	トリフェノ ルエーテル 0.5wt%	—	タルク 15wt%	タルク 15wt%	タルク 15wt%	—
燃焼性	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0
曲げ弾性率	23000	22000	23000	49000	50000	49000	23000
アイソット	82	80	79	38	41	38	80
熱変形温度	132	134	132	138	138	138	136
外観	○	○	○	○	○	○	○

【0066】

【表6】

例	実施例 74	実施例 75	実施例 76	実施例 77	実施例 78	実施例 79	実施例 80
PC	85	90	90	100	90	90	100
添加樹脂	ABS PBT ^{*)} AAS ^{*)} SAN ^{*)}	15	10	10	10	10	10
リン酸化ポリオル ガノシロキサン	(60) 0.5wt% (62) 0.5wt% (63)	(61) 3wt%	(64) 1wt% (68) 1wt%	(65) 1wt% (66) 1wt% (67) 1wt%	(68) 1wt% (69) 1wt%	(70) 2wt%	(71) 2wt%
滴下防止剤	—	0.5	—	—	—	0.5	—
添加剤	ガラス繊維 30wt%	ガラス繊維 30wt%	ガラス繊維 30wt%	—	タルク 15wt%	タルク 15wt%	タルク 15wt%
燃焼性	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0
曲げ弾性率	74000	76000	76000	23000	48000	48000	49000
アイゾット	15	14	14	82	44	48	44
熱変形温度	156	152	156	138	138	140	140
外観	○	○	○	○	○	○	○

*) タフベツトPBT (東洋紡績)

*) ダイラックA (三菱レーヨン)

*) デンカAS (電気化学工業)

【0067】

【表7】

例	実施例 81	実施例 82	実施例 83	実施例 84	実施例 85	実施例 86	実施例 87
PC	100	100	100	100	100	100	100
添加樹脂	ABS	—	—	—	—	—	—
リン酸化ポリオル ガノシロキサン	(72) 2wt%	(73) 2wt% (76) 2wt%	(74) 2wt% (75) 2wt%	(77) 5wt%	(78) 2wt% (91) 2wt%	(78) 5wt%	(80) 5wt%
滴下防止剤	—	0.5	—	—	—	—	—
添加剤	—	—	—	—	—	—	—
燃焼性	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0
曲げ弾性率	23000	24000	23000	24000	24000	24000	24000
アイゾット	82	80	82	82	84	84	80
熱変形温度	135	136	134	136	136	138	136
外観	○	○	○	○	○	○	○

【0068】

【表8】

例	実施例 88	実施例 89	実施例 90	実施例 91	実施例 92	実施例 93	実施例 94
PC	0	0	0	0	100	100	100
添加樹脂	ABS PBT ^{*)} PET ^{*)} PS ^{*)}	100	100	100	—	—	—
リン酸化ポリオル ガノシロキサン	(81) 2wt%	(82) 2wt%	(83) 2wt% (86) 3wt%	(84) 2wt%	(85) 3wt%	(90) 1wt%	(87) 1wt%
滴下防止剤	—	—	—	—	—	—	—
添加剤	—	—	—	—	—	—	—
燃焼性	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0
曲げ弾性率	20000	—	—	—	24000	23000	24000
アイゾット	19	51	50	22	82	84	80
熱変形温度	88	58	75	95	134	138	136
外観	○	○	○	○	○	○	○

*) ダイアナイト (三菱レーヨン)

*) 出光ポリスチレン (出光石油化学)

【0069】

【発明の効果】本発明のリン酸化ポリオルガノシロキサンは、種々の樹脂の難燃剤として非常に優れた特性を有し、従来のリン系難燃剤を同量使用した場合と比較して

5～20倍の難燃効果を示す。従って、樹脂への添加量を大幅に低減できるので、難燃剤添加により起こり得る樹脂の機械強度低下及び成形物の熱変形のような問題を軽減することができる。

フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁷

C08L 83/08

85/02

101/00

C09K 21/12

識別記号

FI

C08L 83/08

85/02

101/00

C09K 21/12

7-730-D (参考)

21/14

F ターム(参考) 4H028 AA49 BA06
4H050 AA01 AA02 AA03 AB80 WA12
WA23
4J002 BB021 BB111 BC021 BN151
BN161 CF061 CF071 CG001
CP112 CP192 FD010 FD132
4J035 BA02 CA02U CA021 CA062
CA27M CA27N CA271 FB01
FB02 HA06 HB01 HB05 LA05
LB20

21/14